

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

none

PN - WO9943614 A 19990902
 PD - 1999-09-02
 PR - JP19980062344 19980225
 OPD - 1998-02-25
 TI - ACTIVATED CARBON AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
 AB - An activated carbon which is obtained by carbonizing and activating a polyvinylidene chloride resin and is in the form of a powder having an iodine adsorption of 600 mg or larger per cm³ in terms of apparent volume and a bulk density of 0.48 g/cm³ or higher; a process for producing an activated carbon, characterized by heating a mixture of a polyvinylidene chloride resin and zinc chloride in a non-oxidizing atmosphere to 450 to 730 DEG C to carbonize and activate the resin; an activated carbon obtained by the process which is for use in an electric double layer capacitor; an activated-carbon electrode formed from the activated carbon; and an electric double layer capacitor having the activated-carbon electrode as a polarizable electrode.
 IN - AIDA TOMOYUKI (JP);HOTTA TETSUYA (JP);ASANO KIRO (JP); NAGAI AISAKU (JP)
 PA - AIDA TOMOYUKI (JP);HOTTA TETSUYA (JP);ASANO KIRO (JP); NAGAI AISAKU (JP);KUREHA CHEMICAL IND CO LTD (JP); KUREHA PLASTICS CO LTD (JP)
 EC - H01G9/00D ; C01B31/12
 IC - C01B31/12 ; H01G9/058
 CT - JP9213589 A [X]; CH589007 A [A]; XP002926543 A [A]
 CTNP - [A] PPM, Vol. 10, No. 7, (1979), NARIMITSU KASAOKA, "Plastic Haikibutsu Kara no Kasseitan Seizouhou no Kenkyuu", pages 2-19, XP002926543

© WPI / DERWENT

TI - Active carbon for electric double layer capacitor electrode
 PR - JP19980062344 19980225
 PN - WO9943614 A1 19990902 DW199944 C01B31/12 Jpn 030pp
 PA - (KURE) KUREHA KAGAKU KOGYO KK
 - (KURE-N) KUREHA PLASTICS CO LTD
 IC - C01B31/12 ;H01G9/058
 IN - AIDA T; ASANO K; HOTTA T; NAGAI A
 AB - WO9943614 NOVELTY - Active carbon is formed by carbonizing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

none



and activating polyvinylidene chloride resin, and has

- (1) Iodine absorption based on apparent volume of powder of at least 600 mg/cm³, and
- (2) Powder bulk density of at least 0.48 g/cm³.
- DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:
 - (A) The manufacture of the active carbon by heating a mixture of polyvinylidene chloride resin and zinc chloride in a non-oxidizing atmosphere at 450-730 deg. C, and carbonizing and activating the resin;
 - (B) An activated carbon electrode formed from the active carbon; and
 - (C) An electric double layer capacitor having the activated carbon electrode as a polarizable electrode.
- USE - The active carbon is used in forming electrodes for electrode double layer capacitors.
- ADVANTAGE - Capacitance based on volume of electrode is high and miniaturization of capacitor is made possible. Cycling stability towards charging and discharging is very good. High voltage charging and discharging is possible.
- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Figure1 is a cross-section which shows one example of an electric double layer capacitor.
- Polarizable Electrode 1
- Separator 2
- Electric Plate 3
- Case 4
- Packing 5
- (Dwg.1/2)

OPD - 1998-02-25

DN - CA JP US

DS - AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AN - 1999-527572 [44]

none

none

none

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

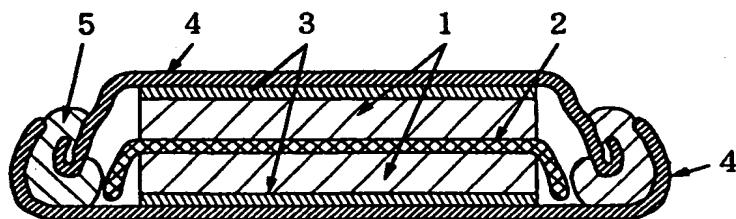
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C01B 31/12, H01G 9/058	A1	(11) 国際公開番号 WO99/43614
		(43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00873		
(22) 国際出願日 1999年2月25日(25.02.99)		
(30) 優先権データ 特願平10/62344 1998年2月25日(25.02.98)	JP	会田智之(AIDA, Tomoyuki)[JP/JP] 〒974-8261 福島県いわき市植田町本町1-11-13 Fukushima, (JP) 永井愛作(NAGAI, Aisaku)[JP/JP] 〒974-8261 福島県いわき市植田町本町2-2-12 Fukushima, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.)[JP/JP] 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo, (JP) 呉羽プラスチックス株式会社 (KUREHA PLASTICS CO., LTD.)[JP/JP] 〒311-3436 茨城県新治郡玉里村大字上玉里2221番地 Ibaraki, (JP)		(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ401号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 堀田鉄也(HOTTA, Tetsuya)[JP/JP] 〒202-0015 東京都保谷市本町5-15-6 Tokyo, (JP) 浅野喜朗(ASANO, Kiro)[JP/JP] 〒300-1245 茨城県稻敷郡茎崎町高崎1820-6 Ibaraki, (JP)		(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: ACTIVATED CARBON AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 活性炭及びその製造方法



(57) Abstract

An activated carbon which is obtained by carbonizing and activating a polyvinylidene chloride resin and is in the form of a powder having an iodine adsorption of 600 mg or larger per cm^3 in terms of apparent volume and a bulk density of 0.48 g/cm^3 or higher; a process for producing an activated carbon, characterized by heating a mixture of a polyvinylidene chloride resin and zinc chloride in a non-oxidizing atmosphere to 450 to 730 °C to carbonize and activate the resin; an activated carbon obtained by the process which is for use in an electric double layer capacitor; an activated-carbon electrode formed from the activated carbon; and an electric double layer capacitor having the activated-carbon electrode as a polarizable electrode.

ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活してなる活性炭であって、粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸着量が 600 mg / cm³ 以上で、かつ、粉体嵩密度が 0.48 g / cm³ 以上である活性炭、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、450～730℃の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することを特徴とする活性炭の製造方法、該製造方法により得られた電気二重層キャパシタ用活性炭、該活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに、分極性電極として該活性炭電極を備えた電気二重層キャパシタ。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	K Z	カザフスタン	S D	スーダン
A L	アルベニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルガリア・ファン	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴー
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
B J	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MW	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	モラウディア	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	マケシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジエール	VN	ヴィエトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴースラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	Z A	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	シンガポール
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		

明細書

活性炭及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、塩化ビニリデン系樹脂を出発材料とする新規な活性炭に関し、さらに詳しくは、高性能かつ高嵩密度の活性炭、及びその製造方法に関する。また、本発明は、このような高性能かつ高嵩密度の活性炭を用いて得られる活性炭電極、及び分極性電極として該10 活性炭電極を備えた電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

活性炭は、大きな比表面積と吸着能をもつ炭素質物質であり、例えば、水中の着色成分、異臭成分、清酒などの食品や石油化学製品15 中の着色成分、不純物などの微量成分の吸着及び分離などの用途に広く使用されている。従来より、活性炭は、木材、果実殻、石炭、ピッチャなどを原料として、薬品賦活法またはガス賦活法により製造されてきた。薬品賦活法は、例えば、塩化亜鉛、リン酸などの薬品を使用して、原料を炭化・賦活する方法である。ガス賦活法は、例20 えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガスなどのガスを利用して、原料を炭化・賦活する方法である。

近年、活性炭は、電池材料としても注目されており、例えば、空25 気電池の電極材料、電気二重層キャパシタ（即ち、コンデンサー）の分極性電極材料として使用されている。特に電気二重層キャパシタは、大容量かつ長寿命で、急速充電が可能、充放電が容易、二次電池に比べてサイクル特性に優れている、二次電池の中で最も信頼

性が高い Ni - Cd 電池に比べて安価であるといった特徴を有するため、新たなエネルギーデバイスとして、多くの分野で機能的な応用が期待されるようになっている。さらに、電気二重層キャパシタは、電子機器のバックアップ電源などの小電力用分野から、電気自動車やハイブリッドカーの補助電源などの大電力用分野への応用も検討されている。それに伴って、分極性電極に対しても、更なる大容量化などの高性能化が求められている。

電気二重層キャパシタは、分極性電極と有機電解質との界面に形成される電気二重層に蓄積される容量を利用するキャパシタである。分極性電極には、比表面積や嵩密度が大きく、電気化学的に不活性であって、電気抵抗が低いことが要求される。活性炭は、これらの要求を満たす電極材料であり、近年、活性炭を分極性電極に用いた電気二重層キャパシタが開発されている。活性炭は、比表面積が大きいことから、大容量になるものと期待されている。従来、分極性電極として、①活性炭粉末にバインダーを添加混合し、加熱圧縮成形後、焼成した固形電極、並びに②活性炭粉末を通電焼結により固形化した電極を使用することが知られている（第 24 回炭素材料学会年会 要旨集、1997 年 12 月 4 日～12 月 6 日、第 364～365 頁、竹田らの論文 3C01）。しかしながら、活性炭の比表面積を大きくするには、賦活処理が不可欠であるが、これによって、密度が低下するために、高比表面積化を求めるとき、体積当たりの静電容量が低下してしまうという問題点があった。

最近、活性炭纖維を電極材料に用いた高性能の電気二重層キャパシタが開発されている。活性炭纖維としては、フェノール系炭素纖維やピッチ系炭素纖維などを用いたものが知られている。活性炭纖維は、比表面積が大きく、細孔径分布がシャープであり、大容量を

発現することが期待されている。しかし、比表面積の大きな活性炭纖維は、その容量が比表面積に相関して高くならないという問題があつた。電気二重層キャパシタの容量は、分極性電極の材料として使用する活性炭纖維の比較的大きな細孔が寄与していると考えられ 5 ている。そこで、炭素纖維をアルカリ (KOH) 賦活することにより、ガス賦活した活性炭纖維よりも、細孔径の大きな活性炭纖維を得ることが試みられている（第24回炭素材料学会年会 要旨集、 1997年12月4日～12月6日、第368～369頁、高畠らの論文3C03）。しかしながら、有機電解質に対して、充分に大 10 容量の活性炭纖維は、いまだ報告されていない。

一方、電気二重層キャパシタの分極性電極の容量を大きくするために、活性炭の出発原料として、ポリ塩化ビニリデン系樹脂（以下、PVDC系樹脂と略記）を用いる試みがなされている。具体的には、PVDC系樹脂を300°Cで処理して炭化物とし、該炭化物を80 15 0°Cで通電焼結して、活性炭電極を作成したことが報告されている（第24回炭素材料学会年会 要旨集、1997年12月4日～12月6日、第366～367頁、第370～371頁、武田らの論文3C02及び3C04）。この方法によれば、2段階の加熱により脱塩化水素反応が起こり、PVDC系樹脂が炭化する。したがつ 20 て、第2段階目の脱塩化水素反応を利用することにより、自己賦活が起こるため、特別の賦活処理を行うことなく、電気二重層キャパシタの焼結電極を得ることができる。

しかしながら、この方法により得られた活性炭電極は、硫酸水溶液を電解液として用いた場合にのみ、比較的大きな静電容量を得る 25 ことができるにすぎない。即ち、前掲論文3C04によれば、PVDC系樹脂の2段階脱塩化水素反応を利用した通電加熱焼結法によ

り得られた活性炭の細孔分布は、従来の活性炭が 500 オングストローム以下で細孔が分布しているのに対し、約 20 オングストローム以下に集中して分布している。したがって、前記方法により得られた活性炭電極は、電解液の無機電解質イオンと適合するサイズの 5 細孔径が多数あるため、比表面積が小さいにも関わらず、重量当りは従来品と同程度の静電容量を示す。

このように、P V D C 系樹脂の 2 段階脱塩化水素反応を利用した通電加熱焼結法により得られた活性炭は、その細孔が硫酸水溶液電解質などの水溶液系電解質に対して高い適合性をもっているため、 10 活性炭粒子当りに電気二重層界面が多く存在し、静電容量が大きくなっている。しかしながら、この活性炭は、有機電解質を含有する有機電解液に対して、静電容量が非常に小さいことが報告されている（前掲論文 3 C 0 2）。一方、硫酸水溶液を電解液として用いた電気二重層キャパシタは、耐電圧が 0.8 ~ 1.0 V 程度であり、 15 有機電解質を用いた電気二重層キャパシタに比べて、エネルギー密度が劣る（前掲論文 3 C 0 2）。

また、P V D C 系樹脂を炭化または水蒸気賦活した電気二重層キャパシタ用活性炭が提案されている（特開平 9-213589 号公報参照）。しかし、これらの活性炭から形成した電極を用いた電気二重層キャパシタの静電容量は、有機溶媒系電解質を含有する有機電解液を用いた場合、15.0 ~ 21.6 F / m² であり、更なる高容量化が望まれている。

P V D C 系樹脂を炭化することにより、ガスの分子篩作用を有する炭素材料を製造することは、古くから試みられているが、嵩密度が大きく、かつ、ヨウ素のような比較的大きな分子を充分に吸着する性能をもった活性炭は、得られていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を原料とする活性炭であって、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が大きく、しかも粉体嵩密度の大きな活性炭、及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、容積当たりの高い静電容量を可能とする電気二重層キャパシタ用の活性炭、該活性炭を用いて形成された活性炭電極、及び該電極を備えた電気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために銳意研究した結果、P V D C 系樹脂を、賦活剤として塩化亜鉛を用いて炭化と賦活を行うことにより、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上で、かつ、 0.48 g/cm^3 以上という大きな粉体嵩密度を有する活性炭の得られることを見いだした。この方法により得られる活性炭を用いて形成された活性炭電極は、有機電解液を用いた電気二重層キャパシタの分極性電極として、大きな静電容量を示すことができる。つまり、P V D C 系樹脂から得られる活性炭の粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量と粉体嵩密度とが共に大きいと、この活性炭から形成された分極性電極を備えた電気二重層キャパシタの有機電解液に対する静電容量が大きくなることが見いだされた。

従来、原料炭（例えば、石油系コークス）をアルカリ（K O H）賦活すると、塩化亜鉛を用いて賦活した場合に比べて、高性能の活性炭が得られ、単位重量当たりでは $2,400 \text{ mg/g}$ のヨウ素吸着量を示すものが得られている。しかし、K O H 賦活の場合、賦活度を増すに従って単位重量当たりのヨウ素吸着量を増大させることができ

るもの、嵩密度（見掛け密度）が減少するため、活性炭の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量は、賦活度に対して、あるところでピークを示す（炭素材料学会：第32回炭素材料に関する夏季セミナー資料：第34頁、1994年8月24～27日）。また、P V D C 系樹脂を炭化または水蒸気賦活してなる活性炭は、嵩密度が充分に大きくならない。

従来より、塩化亜鉛を用いた賦活法自体は、公知の技術であったが、P V D C 系樹脂に塩化亜鉛賦活法を適用することにより、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上で、かつ、 0.48 g/cm^3 以上の大さな粉体嵩密度を有する活性炭が得られることは、当業者といえども予期し得ないことであった。

また、発明者らは、P V D C 系樹脂を塩化亜鉛で賦活して得られる活性炭が、電気二重層キャパシタの電極用の活性炭として好適であり、そして、該活性炭から形成された分極性電極を備えた電気二重層キャパシタが、有機電解液を用いた場合に、大きな静電容量を示すことを見いだしたが、これらの知見も、従来技術水準からは予測することができなかつたものである。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活してなる活性炭であつて、

- (1) 粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上で、かつ、
- (2) 粉体嵩密度が 0.48 g/cm^3 以上である

ことを特徴とする活性炭が提供される。

また、本発明によれば、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛と

の混合物を、非酸化性雰囲気下、450～730℃の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することを特徴とする活性炭の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、450～730℃の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することによって得られる電気二重層キャパシタ用活性炭、該活性炭を用いて形成された活性炭電極、並びに分極性電極として該活性炭電極を備えた電気二重層キャパシタが提供される。

10

図面の簡単な説明

図1は、電気二重層キャパシタの一例を示す断面図である。

図2は、電気二重層キャパシタを充電後、定電流放電を行った場合の電圧曲線、並びに電極電圧の変化とその変化に要する時間との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するポリ塩化ビニリデン系樹脂（PVC系樹脂）としては、例えば、塩化ビニリデンのホモポリマー、塩化ビニリデンとこれと共に重合可能なモノマーとのコポリマー、及びこれらのホモポリマーまたはコポリマーを含有する樹脂組成物を挙げることができる。塩化ビニリデンと共に重合可能なモノマーとしては、例えば、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどのビニル系モノマー；イタコン酸などの不飽和二塩基酸、そのモノエステルまたはジエステル；などが挙げられる。これらの共重合可能なモノマーは、それぞれ単独で、あ

るいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

コポリマー中の塩化ビニリデンの共重合割合は、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。コポリマー中の塩化ビニリデンの共重合割合が過小である

5 と、活性炭のヨウ素吸着量や粉体嵩密度が充分に大きくならない。

工業製品のP V D Cは、通常、塩化ビニリデンの共重合割合が85～93重量%のコポリマーである。コポリマーの多くは、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体である。本発明では、P V D C系樹脂として、一般の工業製品のP V D Cを使用することができる。塩化

10 ビニリデンのホモポリマー及びコポリマーの製造法は、特に限定されないが、工業的には懸濁重合法、乳化重合法などにより製造されている。工業製品のP V D Cニートレジンの溶液粘度(η_{sp}/c)は、一般に、0.04～0.075の範囲である。

本発明で使用するP V D C系樹脂としては、塩化ビニリデンのホ

15 モポリマーまたはコポリマーに、例えば、安定剤、可塑剤、抗酸化剤、滑剤などを添加した樹脂組成物であってもよい。工業製品のP V D Cにも、通常、これらの添加剤が含まれている。また、P V D C系樹脂として、活性炭の性能を阻害しない範囲内において、塩化ビニリデンのホモポリマーまたはコポリマーに、他のポリマーをブレンドした樹脂組成物であってもよい。

P V D C系樹脂の形態としては、特に限定されず、フィルム、シート、糸、その他の成形品、これらの成形品のフレーク屑、粉体などが挙げられる。P V D C系樹脂が粉体の場合には、そのままで使

用することができるが、粉体以外の形状のものである場合、予め粉碎処理を行って、通常20メッシュ以下、好ましくは100メッシュ以下、より好ましくは150メッシュ以下の大きさに粉碎してお

くことが、塩化亜鉛との反応性の観点から好ましい。

本発明の活性炭を製造するには、P V D C 系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下で、450～730℃の温度に加熱して、P V D C 系樹脂を炭化させ、かつ、賦活する。塩化亜鉛は、粉末状で使用してもよいが、P V D C 系樹脂との混和性（濡れ）をよくするために、水溶液または少量の水（塩化亜鉛に対して10重量%以下）との混合物として使用することができる。P V D C 系樹脂と塩化亜鉛との使用割合は、重量比で、通常1：0.4～1：2、好ましくは1：0.5～1：2、より好ましくは1：0.8～1：1.5、特に好ましくは1：0.9～1：1.2である。多くの場合、P V D C 系樹脂と塩化亜鉛を重量比で約1：1で使用すると、好ましい結果が得られる。塩化亜鉛の使用割合が過小であると、充分に高性能の活性炭を得ることが困難となる。塩化亜鉛の使用割合が大き過ぎると、添加効果がレベルオフとなるため、経済的ではない。

P V D C 系樹脂の炭化・賦活は、P V D C 系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、窒素ガスなどの非酸化性雰囲気下で、所定の高温度に昇温することにより行う。この炭化・賦活工程の後、必要に応じて、2次賦活や3次賦活などの2次以上の賦活処理を付加的に行ってもよい。より具体的には、以下の通りである。

(1) 炭化・賦活処理は、塩化亜鉛の沸点(732℃)以下の温度で行う。この温度は、通常450～730℃、好ましくは550～700℃である。炭化・賦活処理の後、塩化亜鉛を水で抽出除去後、乾燥する。乾燥後、必要に応じて、ヨウ素吸着能を損なわない範囲で、高温での熱処理を行うことも可能である。

(2) 上記で得られた活性炭のヨウ素吸着能をさらに高めるために、

2次賦活処理を行うことができる。2次賦活処理は、例えば、上記で得られた活性炭を、賦活ガス（例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガス）を用いて、通常700～1,000℃の温度でガス賦活することにより行うことができる。この2次賦活処理により、
5 通常、20～30重量%の減量賦活がなされる。2次賦活処理として、塩化亜鉛以外の薬品（例えば、リン酸、KOH）を用いた薬品賦活を行ってもよい。さらに、必要に応じて、3次以上の賦活処理を行うことができる。

PVC系樹脂を塩化亜鉛賦活することにより、粉体の見掛け容
10 積当りのヨウ素吸着量が600mg/cm³以上、特に好ましくは1,000mg/cm³以上の活性炭を得ることができる。このヨウ素吸着量の上限は、1,300mg/cm³程度である。

該活性炭の粉体嵩密度は、0.48g/cm³以上、好ましくは0.50g/cm³以上であり、多くの場合0.50～0.70g
15 /cm³である。2次賦活処理を行うと、若干の嵩密度の低下を伴うものの、ヨウ素吸着能をさらに高めることができる。

ここで、粉体嵩密度とは、得られた活性炭を150メッシュ以下の粒径の粉体になるまで粉碎し、次いで、その所定量[(a)g]をシリンダーに入れ、一定の容積[(b)cm³]を示すまでタッピングし、活性炭の所定量を容積で割った値[(a)/(b)g/cm³]である。この粉体嵩密度は、見掛け密度ともいう。一方、粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸着量(mg/cm³)は、後述する方法により活性炭の1g当りのヨウ素吸着量(mg/g)を求めた後、該ヨウ素吸着量に粉体嵩密度をかけることにより算出することができる。

本発明の製造方法により、粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸着量

が 600 mg/cm^3 以上、さらには $1,000 \text{ mg/cm}^3$ 以上の活性炭の得られることは、予期し得ないことであった。従来より、塩化亜鉛は、強力な脱水作用により賦活性能を示し、木材、椰子殼、フェノール樹脂プリカーサーなどの親水性原料を用いた薬品賦活法 5 による活性炭の製造工程で使用されていた。しかし、塩化亜鉛を疎水性原料である P V D C 系樹脂の炭化・賦活に用いた例は知られていない。また、石油系コークスなどを K O H 賦活すると、塩化亜鉛を用いて賦活した場合に比べて高性能のスーパー活性炭といわれる K O H 賦活炭が得られるが、その粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸 10 着量と嵩密度とを同時に高めることは困難であった。

このように、本発明の活性炭は、高嵩密度であって、かつ、粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上の高ヨウ素吸着能を有するものである。本発明の活性炭を用いて形成した電極を電気二重層キャパシタに組み込んで使用すると、有機電解液 15 に対して、高い静電容量を示すことができる。この電気二重層キャパシタの容量は、電極材料として用いた P V D C 系活性炭の「粉体の見掛け容積当りのヨウ素吸着量」と「粉体嵩密度」とが共に大きい場合に、有機電解質に対して高い適合性を示すが、このことは、新たな知見である。また、本発明の活性炭は、天然物（例えば、木 20 粉、椰子殼など）やピッチを原料としていないことから、無機物などの含有量が極めて少ない高純度の活性炭である。

本発明の活性炭は、微量成分の吸着及び分離などの用途に広く使用することができるが、それらの一般的な用途以外に、電極材料として好適に使用することができる。

25 本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、450～73

0 ℃の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することによって製造することができる。電気二重層キャパシタ用の活性炭は、活性炭の粉体の見かけ容積当たりのヨウ素吸着量が大きいほど高性能を発揮することができるが、必ずしも 1, 000 mg / cm³ 以上である必要はなく、600 ~ 1, 000 mg / cm³ 程度でも、充分な性能を発揮することができる。すなわち、PVC 系樹脂を塩化亜鉛を用いて賦活した活性炭であって、粉体の見かけ容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg / cm³ 以上の中であれば、容積当たり高容量を示す電気二重層キャパシタ用の活性炭として好適に使用することができる。PVC 系樹脂を塩化亜鉛で賦活することによって、有機溶媒中のイオンが活性炭表面で電気二重層を形成するに適した大きさの細孔が優先的に形成された活性炭が得られる。このような活性炭は、粉体嵩密度が大きく、電気二重層キャパシタ用電極として用いた場合、電極の体積当たりの静電容量が大きくなるものと考えられる。本発明の電気二重層コンデンサ用活性炭の粉体嵩密度は、通常 0.48 g / cm³ 以上、好ましくは 0.5 g / cm³ 以上で、多くの場合 0.5 ~ 0.7 g / cm³ である。

本発明の活性炭を用いて活性炭電極を製造するには、通常、活性炭とバインダー、必要に応じて、導電性アセチレンブラックなどの添加剤とを混練し、所定の電極形状に賦形すればよい。バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などのフッ素樹脂が挙げられる。本発明の活性炭を用いて形成された活性炭電極は、特に電気二重層キャパシタの分極性電極として好適であり、次のような優れた性能を発揮することができる。

(1) 電極の容積当たりの静電容量が高いために、電気二重層キャパシタの小型化を図ることができる。

(2) 本発明の活性炭が、3次元構造からなる難黒鉛化体であるために、充・放電に対して、サイクル安定性が極めて良好である。

5 (3) 高電圧の充・放電が可能である。

(4) 無機電解液のみならず、有機電解液を使用して、電気二重層キャパシタの高性能化を図ることができる。

電気二重層キャパシタとしては、図1に示す構造のものを例示することができる。即ち、図1は、単セルの電気二重層キャパシタの一例の断面図である。この電気二重層キャパシタは、2つの分極性電極1、1によりセパレーター2を挟み、それをさらに集電板（集電極）3、3で挟んだものを、電解液を入れたケース4、4内に、パッキング5を介して、封入した構造を有するものである。電解液としては、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ のプロピレンカーボネート溶液などの有機電解液を好適に使用することができる。

実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。粉体嵩密度及びヨウ素吸着量の測定法は、次のとおりである。

(1) 粉体嵩密度（見掛け密度）

試料1gを精秤し、 5 cm^3 のシリンダーに入れて、一定の容積を示すまでタッピングし、その容積値から粉体嵩密度を求めた。単位： g/cm^3

25 (2) ヨウ素吸着量

1/10Nのヨウ素規定液150mLに試料0.5gを加えて、

30分間攪拌した後、濾別し、濾液中の未吸着のヨウ素を1/10Nのチオ硫酸ナトリウム液を用いて定量して、試料1g当たりのヨウ素吸着量(mg/g)を求めた。このヨウ素吸着量に粉体嵩密度をかけて、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量(mg/cm³)を算出した。

5 [実施例1]

市販のPVCラップフィルム〔吳羽化学(株)製、商品名クリップ、塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体、溶液粘度(η_{sp}/c)=0.044のニートレジンに可塑剤や安定剤などを添加したもの〕を20メッシュ以下の大きさに粉碎した粉碎物80gと、塩化亜鉛粉末80gとをミキサーで均一に混合してから、窒素気流中で、平均昇温速度60℃/時間で700℃まで段階的に昇温し、炭化と賦活を行った。得られた炭化物は、多量の塩化亜鉛を含んでいるので、5%HCl溶液を用いて、抽出・除去し、さらに、水洗を繰り返した後、130℃で乾燥して、21.2gの活性炭を得た。

次に、得られた活性炭の一部をとり150メッシュ以下の粒径になるまで乳鉢で良く粉碎し、次いで、その粉体嵩密度とグラム当たりのヨウ素吸着量を測定し、さらに、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量を算出した。結果を表1に示す。

20 [比較例1]

炭化・賦活に際し、塩化亜鉛粉末を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、活性炭を得た。結果を表1に示す。

表 1

	出発物質 (a)	賦活剤 (b)	(a)/(b) (重量比)	嵩密度 (g/cm ³)	ヨウ素吸着量	
					(mg/g)	(mg/cm ³)
実施例 1	PVDC	ZnCl ₂	1/1	0.6000	1,702	1,021
比較例 1	PVDC	—	1/0	0.6880	680	468

表 1 の結果から明らかなように、加熱による脱塩化水素反応を利用した PVDC 系樹脂の炭化・賦活処理（比較例 1）では、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 468 mg/cm^3 と小さな活性炭しか得ることができない。これに対して、PVDC 系樹脂を塩化亜鉛賦活法により炭化・賦活すると、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上、好ましくは $1,000 \text{ mg/cm}^3$ 以上の活性炭を得ることができる。しかも、実施例 1 の活性炭は、高嵩密度である。

10 [実施例 2]

実施例 1 の条件で調製した活性炭を、窒素ガス気流中で、 $1,000^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、2 次賦活処理を行った。結果を表 2 に示す。

[実施例 3]

実施例 1 の条件で調製した活性炭を、窒素ガスと炭酸ガスとの混合ガス（80Vo1% / 20Vo1%）気流中で、 $1,000^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、2 次賦活処理を行った。結果を表 2 に示す。

[実施例 4]

実施例 2 で 2 次賦活処理した活性炭を、さらに窒素ガスと炭酸ガスとの混合ガス（80Vo1% / 20Vo1%）気流中で、 900°C で熱処理することにより、3 次賦活処理を行った。結果を表 2

に示す。

表 2

	処理温度 (°C)	賦活ガスの種類 (*1)	嵩密度 (g/cm ³)	ヨウ素吸着量 (mg/cm ³)
実施例 2	1,000	N ₂	0.6471	1,065
実施例 3	1,000	N ₂ / CO ₂	0.5706	1,167
実施例 4 (*2)	900	N ₂ / CO ₂	0.5833	1,216

(脚注)

(* 1) N₂ / CO₂ = 80 V o l % / 20 V o l %

5 (* 2) 実施例 2 で 2 次賦活処理した活性炭を、さらに 3 次賦活処理した。

表 2 の結果から明らかなように、P V D C 系樹脂の塩化亜鉛賦活法により得られた P V D C 系活性炭を 2 次賦活処理または 3 次賦活処理することにより、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量をさら 10 に大きくすることができる。

[実施例 5 ~ 6、及び比較例 2]

実施例 1、実施例 4、及び比較例 1 で調製した各活性炭を用い、以下の手順に従って、分極性電極を作成し、さらに、該分極性電極を組み込んだ電気二重層キャパシタを作成した。そして、得られた 15 各電気二重層キャパシタの充・放電特性を調べた。

① 活性炭の乾燥

活性炭を減圧乾燥器中 150 °C で 1 分間乾燥させた後、サンプル瓶に入れ、シールテープを巻いて密封し、シリカゲル入りデシケータに入れて常温まで冷却した（その間、約 15 分間）。

20 ② 活性炭の混練

導電性アセチレンブラック 10 重量部を乳鉢ですりつぶした。乾

燥した活性炭を速やかに 80 重量部計量し、乳鉢に入れて導電性アセチレンブラックと良く混練した。次に、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 粉末 10 重量部を乳鉢に入れて良く攪拌した後、乳棒で混練し、全体をガム状にまとめた。このガム状物を薬包紙に

5 包み、1 時間大気中に放置し、電極用試料を調製した。

③電極の作製

上記ガム状の電極用試料を剃刀の刃で刻み、円形の金型に入れ、
500 M P a / c m² の圧力下で 5 分間加圧成形して電極を作製した。電極の厚みを厚み計で測定し、体積を算出した。

10 ④電気二重層キャパシタの作製

S U S - 3 1 6 の 2 枚の集電板のそれぞれに、導電性カーボンブラックとヒドロキシメチルセルロースと水の混合物からなる導電性ペーストを塗り、半乾きの状態で電極を貼り付けた。ガラス繊維製フィルター (A D V A N T E C 社製: G A - 2 0 0) をセパレーターとして、これを 2 つの電極で挟み、P T F E 製のセルに組み込んだ。その後、減圧乾燥器中で 150 ℃で 3 時間乾燥し、露点 - 90 ℃以下のグローブボックス内で放冷した。次いで、電解液を添加してセルを組み上げた。電解液として、(C₂H₅)₄N B F₄ / プロピレンカーボネート (1 m o l / L) 溶液を用いた。

20 ⑤充・放電試験 :

試験は、(株) 東洋システムの充・放電試験機 (T O S C A T - 3 1 0 0 U) を用いて行った。充電は、まず電圧が 2.3 V に達するまでは 5 m A の定電流で行い、電圧が 2.3 V に達したら 2.3 V の低電圧充電に切り替え、全充電時間が 2.5 時間になるようにして行った。次に、5 m A の定電流で放電を行い、電圧 1 V 付近の電圧 V₁ (ボルト) に達するまでの時間 T₁ (秒)、電圧 0.5 V 付

近の電圧 $V_{0.5}$ (ボルト) に達するまでの時間 $T_{0.5}$ (秒) を求める。

これらの関係を図 2 に示す。電気二重層キャパシタの静電容量 (F) を次式により求めた。

$$\text{静電容量 (F)} = I \times (T_{0.5} - T_1) / (V_1 - V_{0.5})$$

5 ここに、I は、アンペアを単位とする放電電流である。

このようにして求めた電気二重層キャパシタの静電容量を電極中の活性炭重量 (正極及び負極の合計) 及び電極の体積 (正極及び負極の合計) で除した値を、それぞれ重量当たりの容量 (F/g) 並びに体積当たりの容量 (F/cm^3) とした。すなわち、体積当たり容量 (F/cm^3) は、電極体積当たりの容量であり、また、重量当たり容量 (F/g) は、容量に寄与する活性炭の重量当たりの容量である。測定結果を表 3 に示した。

表 3

	ヨウ素吸着量 (mg/cm ³)	電極嵩密度 (g/cm ³)	静電容量	
			(F/g)	(F/cm ³)
実施例5	1,021	0.935	30.2	23
実施例6	1,216	0.894	32.6	24
比較例2	468	0.937	11.0	7

15 表 3 の結果から明らかなように、加熱による脱塩化水素反応を利用した P V D C 系樹脂の炭化・賦活処理により得られたヨウ素吸着量の小さい活性炭を用いた場合 (比較例 2) には、充分な静電容量の電気二重層キャパシタを得ることができない。これに対して、P V D C 系樹脂を塩化亜鉛賦活法により炭化・賦活して得られたヨウ素吸着量の大きい活性炭を用いた場合 (実施例 5 ~ 6) には、有機電解液を用いて、大静電容量の電気二重層キャパシタを得ることが

できる。

上記の充・放電テストを4回繰り返したが、本発明の活性炭を用いた場合（実施例5～6）には、表3の結果と同様の静電容量を得ることができ、良好なサイクル安定性を示した。また、充電電圧及び放電電流密度を変えて、放電電力量を測定した。その結果、実施例5～6の電気二重層キャパシタは、充電電圧3.2V、電流密度200mA/gでの使用が可能なことが分かった。

〔実施例7〕

PVCラップフィルムのかわりに、塩化ビニリデンのホモポリマーからなるポリ塩化ビニリデン粉末（平均粒径130μm）を用いた以外は、実施例1と同様にして活性炭を得た。得られた活性炭の特性を実施例1と同様にして評価した。さらに、得られた活性炭を用いて実施例5と同様にして電気二重層キャパシタを作成し、電気二重層キャパシタの特性を評価した。結果を表4に示した。

〔実施例8〕

ポリ塩化ビニリデン粉末のかわりに、塩化ビニリデンの共重合割合が80重量%の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体粉末（平均粒径130μm）を用いた以外は、実施例7と同様にして活性炭及び電気二重層キャパシタを作成し、活性炭及び電気二重層キャパシタの特性を評価した。結果を表4に示した。

〔比較例3〕

塩化ビニリデンの共重合割合が80重量%の塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体粉末（平均粒径130μm）を窒素気流中、平均昇温速度200℃/時間で700℃まで段階的に昇温して、炭化を行った。得られた炭化物を900℃で2時間水蒸気賦活して、活性炭を得た。実施例7と同様にして、この活性炭及びこの活性炭を用

いた電気二重層キャパシタの特性を評価した。結果を表4に示した。

表 4

	ヨウ素吸着量 (mg/cm ³)	粉体嵩密度 (g/cm ³)	電極嵩密度 (g/cm ³)	静電容量	
				(F/g)	(F/cm ³)
実施例7	646	0.513	0.777	40.3	35.3
実施例8	775	0.630	0.829	32.9	22.1
比較例3	550	0.462	0.610	39.3	19.2

表4の結果から明らかなように、PVC系樹脂を塩化亜鉛で賦活して得た活性炭は、同じPVC系樹脂を水蒸気で賦活して得た活性炭に比べて、体積当たりの静電容量の大きな活性炭電極を形成することが可能で、高容量の電気二重層キャパシタ用の活性炭として好適であることがわかる。これは、PVC系樹脂を塩化亜鉛で賦活した活性炭においては、PVC系樹脂を水蒸気で賦活した活性炭に比べて、有機電解液系中で電気二重層を形成するのに適した細孔がより多く形成されているためと考えられる。

産業上の利用分野

本発明によれば、PVC系樹脂を原料とする活性炭であって、粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量と粉体嵩密度が大きな活性炭及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、容積当たりの高い静電容量を可能とする電気二重層キャパシタ用の活性炭、該活性炭を用いて形成された活性炭電極、及び該電極を備えた電気二重層キャパシタが提供される。

本発明の活性炭を用いて形成された電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタは、

(1) 電極の容積当たりの静電容量が高いために、電気二重層キャパ

シタの小型化を図ることができる、

(2) 充・放電に対して、サイクル安定性が極めて良好である、

(3) 高電圧の充・放電が可能である

などの顕著な性能を発揮することができる。

請求の範囲

1. ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活してなる活性炭であつて、

5 (1) 粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg/cm^3 以上で、かつ、

(2) 粉体嵩密度が 0.48 g/cm^3 以上であることを特徴とする活性炭。

10 2. 粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が $1,000 \text{ mg/cm}^3$ 以上である請求項 1 記載の活性炭。

3. 粉体の見掛け容積当たりのヨウ素吸着量が $600 \sim 1,300 \text{ mg/cm}^3$ である請求項 1 記載の活性炭。

15

4. 粉体嵩密度が 0.50 g/cm^3 以上である請求項 1 記載の活性炭。

20 5. 粉体嵩密度が $0.50 \sim 0.70 \text{ g/cm}^3$ である請求項 4 記載の活性炭。

6. ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、 $450 \sim 730^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することを特徴とする活性炭の製造方法。

25

7. ポリ塩化ビニリデン系樹脂が、塩化ビニリデンのホモポリ

マー、塩化ビニリデンとこれと共に重合可能なモノマーとのコポリマー、またはこれらのポリマーまたはコポリマーを含有する樹脂組成物である請求項 6 記載の製造方法。

5 8. コポリマーが、塩化ビニリデンの共重合割合が 50 重量% 以上 のコポリマーである請求項 7 記載の製造方法。

9. ポリ塩化ビニリデン系樹脂が、粉末または 20 メッシュ以下 の粉碎物である請求項 6 記載の製造方法。

10 10. 混合物が、ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛とを重量比 1 : 0. 4 ~ 1 : 2 で含有する混合物である請求項 6 記載の製造方法。

15 11. 炭化・賦活により得られた活性炭を、さらに、2 次賦活処理または 3 次以上の賦活処理を行う請求項 6 記載の製造方法。

12. 活性炭の 2 次賦活処理または 3 次以上の賦活処理を、賦活ガスを用いて、700 ~ 1,000 °C の温度に加熱してガス賦活 20 することにより行う請求項 11 記載の製造方法。

13. ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、450 ~ 730 °C の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することによって得られる電気二重層 25 キャパシタ用活性炭。

14. 粉体の見かけ容積当たりのヨウ素吸着量が $600 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上である請求項 13 記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

15. 活性炭の粉体嵩密度が $0.48 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である請求項 13 記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

16. ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、 $450 \sim 730^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することによって得られる活性炭を用いて形成された活性炭電極。

17. 活性炭とバインダーとの混練物を電極形状に賦形してなるものである請求項 16 記載の活性炭電極。

18. 活性炭の粉体の見かけ容積当たりのヨウ素吸着量が $600 \text{ mg} / \text{cm}^3$ 以上である請求項 16 記載の活性炭電極。

19. 活性炭の粉体嵩密度が $0.48 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である請求項 16 記載の活性炭電極。

20. ポリ塩化ビニリデン系樹脂と塩化亜鉛との混合物を、非酸化性雰囲気下、 $450 \sim 730^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、ポリ塩化ビニリデン系樹脂を炭化・賦活することによって得られる活性炭を用いて形成された活性炭電極を分極性電極として備えた電気二重層キャパシタ。

21. 活性炭の粉体の見かけ容積当たりのヨウ素吸着量が 600 mg / cm³ 以上である請求項 20 記載の電気二重層キャパシタ。

22. 活性炭の粉体嵩密度が 0.48 g / cm³ 以上である請求項 20 記載の電気二重層キャパシタ。

23. 2 つの活性炭電極によりセパレータを挟み、それをさらに集電板で挟んだものを、電解液を入れたケース内に封入してなる構造を有する請求項 20 記載の電気二重層キャパシタ。

10

24. 電解液が、有機電解液である請求項 23 記載の電気二重層キャパシタ。

1/1

図 1

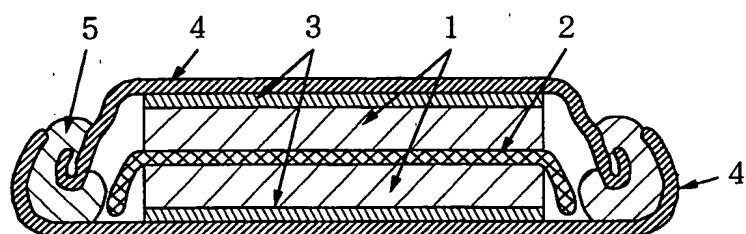
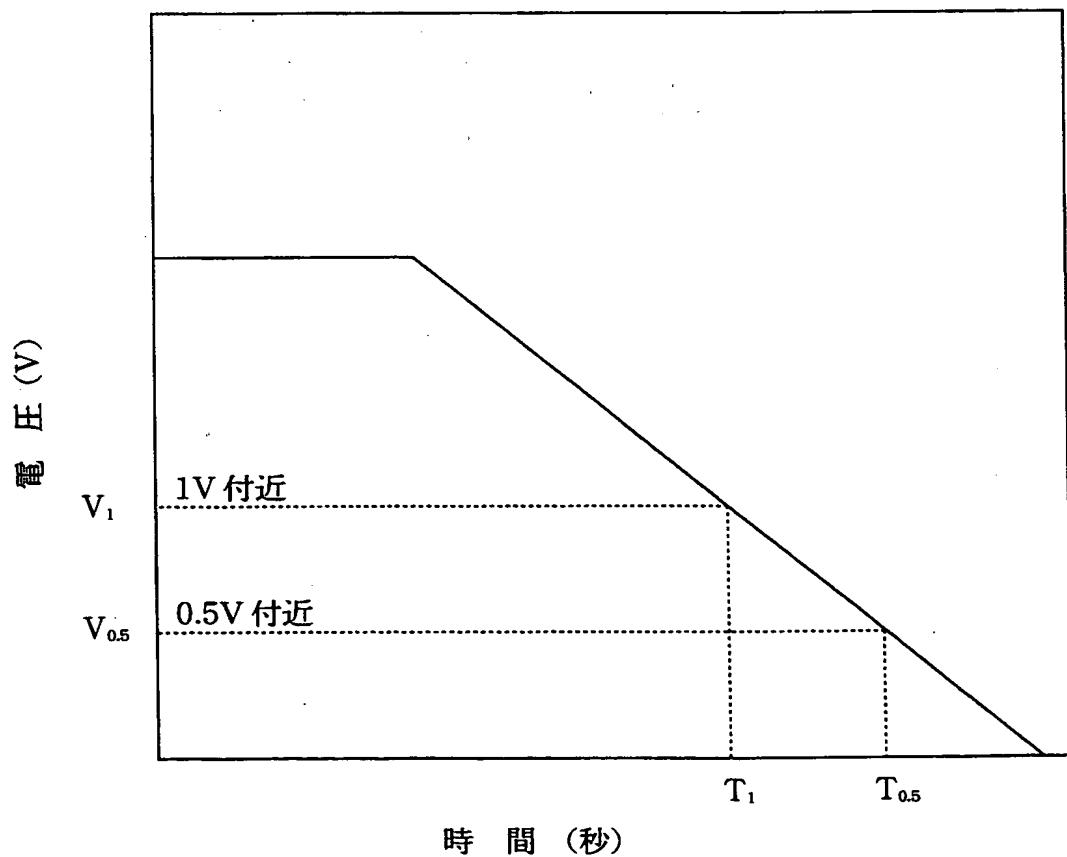


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C01B31/12, H01G9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C01B31/12, H01G9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, ACTIVATED C, POLY (VINYLIDENE CHLORIDE), ZINC CHLORIDE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-213589, A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 15 August, 1997 (15. 08. 97), Claims ; Par. No. [0009] (Family: none)	1-24
A	CH, 589007, A (Dr Bruno Böhnen, Bützberg, und Ruedi Müller, Zürich), 30 June, 1977 (30. 06. 77), Claims (Family: none)	1-24
A	PPM Vol. 10, No. 7 (1979), Narimitsu Kasaoka, "Plastic haikibutsu kara no kasseitan seizouhou no kenkyuu", P2-19	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 7 May, 1999 (07. 05. 99)	Date of mailing of the international search report 25 May, 1999 (25. 05. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanes Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/00873

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.® C01B31/12, H01G9/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.® C01B31/12, H01G9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE ACTIVATED C, POLY (VINYLDENE CHLORIDE), ZINC CHLORIDE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-213589, A, (武田薬品工業株式会社) 15. 8月. 1997 (15. 08. 97), 特許請求の範囲, 【0009】段落 (ファミリーなし)	1-24
A	CH, 589007, A, (Dr Bruno Böhlen, Bützberg, und Ruedi Müller, Zürich) 30. 6月. 1977 (30. 06. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24
A	PPM 第10巻 第7号 (1979) 笠岡成光 「プラスチック廃棄物からの活性炭製造法の研究」 P2-19	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 99

国際調査報告の発送日

25.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

9439



電話番号 03-3581-1101 内線 3416